

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019089

International filing date: 21 December 2004 (21.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-027057
Filing date: 03 February 2004 (03.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 3 日
Date of Application:

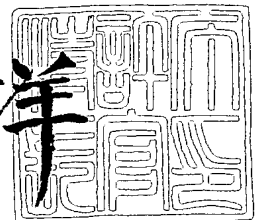
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 7 0 5 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 7 0 5 7]

出 願 人 三 菱 製 紙 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 05P3630-01
【提出日】 平成16年 2月 3日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41M 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号三菱製紙株式会社内
 【氏名】 宮地 宣昌
【特許出願人】
 【識別番号】 000005980
 【氏名又は名称】 三菱製紙株式会社
 【代表者】 佐藤 健
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005289
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

支持体上に平均二次粒子径 500 nm 以下の無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダー、及び一級アミノ基を分子内に 2 個以上有する化合物を含有するインク受容層を設けた記録材料の製造方法において、前記一級アミノ基を分子内に 2 個以上有する化合物を含有する塗布液が支持体上に塗布された後に前記ケト基を有する樹脂バインダーを含有する塗布液が塗布されることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法。

【請求項 2】

支持体上に平均二次粒子径 500 nm 以下の無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダー、一級アミノ基を分子内に 2 個以上有する化合物、及びほう素化合物を含有するインク受容層を設けた記録材料の製造方法において、前記ケト基を有する樹脂バインダー及びほう素化合物を含有する塗布液が支持体上に塗布された後に、前記一級アミノ基を分子内に 2 個以上有する化合物を含有する塗布液が塗布されることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法。

【請求項 3】

前記一級アミノ基を分子内に 2 個以上有する化合物を含有する塗布液が、前記ケト基を有する樹脂バインダー及びほう素化合物を含有する塗布液が支持体上に塗布されてから減率乾燥域に入るまでに塗布されることを特徴とする請求項 2 記載のインクジェット記録材料の製造方法。

【請求項 4】

前記ケト基を有する樹脂バインダーが、ケト基を有する変性ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用記録材料の製造方法。

【請求項 5】

前記一級アミノ基を分子内に 2 個以上有する化合物がヒドラジド基を分子内に 2 個以上有する化合物であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用記録材料の製造方法。

【請求項 6】

前記ほう素化合物がほう酸、ほう酸塩、ほう砂から選ばれる少なくとも 1 つ以上の化合物であることを特徴とする請求項 2～5 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録材料の製造方法。

【請求項 7】

前記支持体为非吸水性支持体であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のインクジェット用記録材料の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】インクジェット用記録材料の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット用記録材料及びその製造方法に関し、更に詳しくは、フォトリイクな高い光沢を有し、インク吸収性及び塗層の耐水性、耐折り割れ性に優れ、かつ塗布欠陥がなく生産性の高いインクジェット用記録材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット記録方式に使用される記録材料として、インクジェット用記録用紙と称される支持体上に非晶質シリカ等の顔料とポリビニルアルコール等の水溶性バインダーからなる多孔質のインク受容層を設けてなる記録材料が知られている。

【0003】

近年、顔料として極微細な無機微粒子を使用し、フォトリイクな光沢を有する記録材料が知られている。例えば、500nm以下まで粉碎・分散した気相法シリカや湿式法シリカ等の無機超微粒子をインク受容層の顔料成分として用いることが提案されている。例えば、特公平3-56552号、特開平10-119423号、同2000-211235号、同2000-309157号公報に気相法シリカの使用例が、特開平9-286165号、同平10-181190号公報に粉碎沈降法シリカの使用例が、特開2001-277712号公報に粉碎ゲル法シリカの使用例が開示されている。また、特開昭62-174183号、同平2-276670号、同平5-32037号、同平6-199034号公報等にアルミナやアルミナ水和物を用いた記録材料が開示されている。

【0004】

しかし、無機超微粒子を使用すると高い光沢が得られる反面、塗布液の粘度が高くなりやすく、低い固形分濃度で塗布することから乾燥時の風紋、ひび割れ等の表面欠陥が発生しやすくなる。特に、高い光沢や良好な質感を得るためにポリオレフィン樹脂被覆紙（紙の両面にポリエチレン等のポリオレフィン樹脂をラミネートしたもの）やポリエステルフィルム等の耐水性支持体を使用した場合、支持体がインクを吸収できないため、支持体上に設けられたインク受容層のインク吸収性が重要であり、従って多量の顔料を無機微粒子に対するバインダーの比率を低減して塗布する必要があり、乾燥時に欠陥が発生しやすかった。

【0005】

このような表面欠陥を防止するために、架橋剤を含む塗布液を支持体に塗布した後、乾燥を比較的穏やかな条件で行う方法が知られている。例えば、特開平10-119423号、同2000-27093号、同2001-96900号公報等では、ポリビニルアルコールの架橋剤としてほう酸、ほう酸塩、ほう砂等のほう素化合物を用い、塗布液を塗布し一度冷却して塗布液の粘度を上昇させた後、比較的低温で乾燥する方法が開示されている。また、アルデヒド系化合物やエポキシ化合物、イソシアナート類等も検討されているが、架橋性とインクジェット用記録材料としての諸特性を両立することが難しく、現在まで、ほう素化合物を凌駕する架橋剤は見出されていないのが実状である。しかし、ほう素化合物を架橋剤として用いても、塗布・乾燥時の条件によってはしばしば塗膜に欠陥を生じ、少しの乾燥温度変化で塗布故障が顕著になる場合があった。また、耐水性が不十分であることや膜質が剛直となるため記録材料を曲げたときに塗膜が割れるいわゆる折り割れ等の欠点がある。更に、特に乾燥工程に長い時間が必要であるため、生産性を高くできないという問題点がある。

【0006】

一方、ケト基を有する樹脂をインクジェット用記録材料に使用することが知られている。例えば特開昭63-176173号、同平10-157283号（特許文献1）、同2000-52646号公報等にはポリマー膨潤タイプのインク受容層の主成分として使用する方法が記載されている。また、特公平4-15746号、特開2000-28060

0号、同2001-72711号、同2001-213045号（特許文献2）、同2003-301084号（特許文献3）公報等には多孔質インク受容層のバインダー成分としてアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを使用することが記載されている。

【0007】

しかしながら、これら先行技術ではアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールと該アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを架橋せしめる化合物と同一塗布液に含有せしめるために、長時間塗布を続ける場合にバーが汚れてしまい連続操業における安定性に欠けるという欠点があった。これはアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールとその架橋剤との反応性が高いために生じる問題である。バーの壁面近傍の塗液の流速は極めて遅いために、その部分から架橋反応による凝集物が生じ、該凝集物が更に新たな凝集物の核となり凝集物が成長していく。そのために塗布幅が塗布中に狭くなってしまったり、塗布面に筋ムラやハジキといった塗布欠陥が生じてしまい、生産性を著しく低下させてしまう。

【0008】

特開2003-335043号（特許文献4）公報には、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールとその架橋剤とを分けて塗布することが記載されている。非吸水性支持体上に塗布・乾燥する場合には塗液がドライヤーの風圧に耐えるようにする必要があり、架橋剤を後工程で塗布する場合には、架橋反応及び乾燥による塗液の濃縮により塗液が増粘するまで非常に風圧の低い緩やかな乾燥条件にて乾燥を行う必要があり生産性が著しく低下する。また、架橋剤を含有する塗布液をアセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含有する層の上に塗布する場合には、均一な塗布面を得るために該アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含有する層が十分な高粘度を有している必要がある。増粘が不十分である場合には、該架橋剤を含有する塗布液を塗布する際に、該アセトアセチル基変性ポリビニルアルコールを含有する塗布液が架橋剤を含有する塗布液中に溶出したり、ハジキなどの塗布欠陥が生じたりするため、生産性が著しく低下してしまう。

【特許文献1】 特開平10-157283号公報

【特許文献2】 特開2001-213045号公報

【特許文献3】 特開2003-301084号公報

【特許文献4】 特開2003-335043号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の課題は、フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性及び塗層の耐水性、耐折り割れ性に優れ、塗布欠陥がなく生産性の高いインクジェット用記録材料の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、この課題を解決するために研究を行った結果、

(1) 支持体上に平均二次粒子径500nm以下の無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダー、及び一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物を含有するインク受容層を設けた記録材料の製造方法において、前記一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物を含有する塗布液が支持体上に塗布された後に前記ケト基を有する樹脂バインダーを含有する塗布液が塗布されることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法

(2) 支持体上に平均二次粒子径500nm以下の無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダー、一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物、及びほう素化合物を含有するインク受容層を設けた記録材料の製造方法において、前記ケト基を有する樹脂バインダー及びほう素化合物を含有する塗布液が支持体上に塗布された後に、前記一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物を含有する塗布液が塗布されることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法

(3) 前記一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物を含有する塗布液が、前記ケト基を有する樹脂バインダー及びほう素化合物を含有する塗布液が支持体上に塗布されてか

ら減率乾燥域に入るまでに塗布されることを特徴とする請求項2記載のインクジェット記録材料の製造方法

(4) 前記ケト基を有する樹脂バインダーが、ケト基を有する変性ポリビニルアルコールであることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載のインクジェット用記録材料の製造方法

(5) 前記一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物がヒドラジド基を分子内に2個以上有する化合物であることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載のインクジェット用記録材料の製造方法

(6) 前記ほう素化合物がほう酸、ほう酸塩、ほう砂から選ばれる少なくとも1つ以上の化合物であることを特徴とする(2)～(5)のいずれか1項に記載のインクジェット記録材料の製造方法

(7) 前記支持体が非吸水性支持体であることを特徴とする(1)～(6)のいずれか1項に記載のインクジェット用記録材料の製造方法
により顕著な効果が得られるという知見をもって本発明を完成するに至った。

【発明の効果】

【0011】

インクジェット用記録材料においてインク受容層中に本発明に記載のごとく、平均二次粒子径500nm以下の無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダー、及び一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物及びほう酸を用いることにより、高光沢、高インク吸収性、高耐水性を有するようになり、かつ折り割れがなく塗布欠陥がなく生産性の高い秀逸な効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のインク受容層に用いられる無機微粒子としては、非晶質合成シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、二酸化チタン等公知の各種微粒子が挙げられるが、インク吸収性と生産性の点で非晶質合成シリカ、アルミナ又はアルミナ水和物が好ましい。また、塗液の製造安定性の面から、該無機微粒子はケト基を有する樹脂バインダーを含有する塗布液に含有されていることが好ましい。

【0013】

非晶質合成シリカは、製造法によって湿式法シリカ、気相法シリカ、及びその他に大別することができる。湿式法シリカは、更に製造方法によって沈降法シリカ、ゲル法シリカ、ゾル法シリカに分類される。沈降法シリカは珪酸ソーダと硫酸をアルカリ条件で反応させて製造され、粒子成長したシリカ粒子が凝集・沈降し、その後濾過、水洗、乾燥、粉碎・分級の行程を経て製品化される。沈降法シリカとしては、例えば日本シリカ(株)からニップシールとして、(株)トクヤマからトクシールとして市販されている。ゲル法シリカは珪酸ソーダと硫酸を酸性条件下で反応させて製造する。熟成中に微小粒子は溶解し、他の一次粒子どうしを結合するように再析出するため、明確な一次粒子は消失し、内部空隙構造を有する比較的硬い凝集粒子を形成する。例えば、日本シリカ(株)からニップゲルとして、グレースジャパン(株)からサイロイド、サイロジェットとして市販されている。ゾル法シリカは、コロイダルシリカとも呼ばれ、ケイ酸ソーダの酸などによる複分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾルを加熱熟成して得られ、例えば日産化学工業(株)からスノーテックスとして市販されている。

【0014】

気相法シリカは、湿式法に対して乾式法とも呼ばれ、一般的には火炎加水分解法によって作られる。具体的には四塩化ケイ素を水素及び酸素と共に燃焼して作る方法が一般的に知られているが、四塩化ケイ素の代わりにメチルトリクロロシランやトリクロロシラン等のシラン類も、単独または四塩化ケイ素と混合した状態で使用することができる。気相法シリカは日本アエロジル(株)からアエロジル、(株)トクヤマからQSタイプとして市販されている。

【0015】

本発明には、特に気相法シリカが好ましく使用できる。本発明に用いられる気相法シリカの平均一次粒子径は30 nm以下が好ましく、より高い光沢を得るためには、15 nm以下が好ましい。更に好ましくは平均一次粒子径が3~15 nm (特に3~10 nm) であつてBET法による比表面積が200 m²/g以上 (好ましくは250~500 m²/g) のものを用いることである。なお、本発明でいう平均一次粒子径とは、微粒子の電子顕微鏡観察により一定面積内に存在する100個の一次粒子各々の投影面積に等しい円の直径を粒子径として平均粒子径を求めたものであり、本発明でいうBET法とは、気相吸着法による粉体の表面積測定法の一つであり、吸着等温線から1 gの試料の持つ総表面積、即ち比表面積を求める方法である。通常吸着気体としては、窒素ガスが多く用いられ吸着量を被吸着気体の圧、または容積の変化から測定する方法が最も多く用いられている。多分子吸着の等温線を表すのに最も著名なものは、Brunauer、Emmett、Tellerの式であつてBET式と呼ばれ表面積決定に広く用いられている。BET式に基づいて吸着量を求め、吸着分子1個が表面で占める面積を掛けて表面積が得られる。

【0016】

本発明のインク受容層には、気相法シリカをカチオン性化合物の存在下で、該気相法シリカの平均二次粒子径が500 nm以下、好ましくは10~300 nm、更に好ましくは20~200 nmに分散したものが使用できる。分散方法としては、通常のプロペラ攪拌、タービン型攪拌、ホモキサー型攪拌等で気相法シリカと分散媒を予備混合し、次にボールミル、ビーズミル、サンドグライNDER等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー等の圧力式分散機、超音波分散機、及び薄膜旋回型分散機等を使用して分散を行うことが好ましい。なお、本発明でいう平均二次粒子径とは、得られた記録材料のインク受容層を電子顕微鏡で観察することにより、観察される分散された凝集粒子の粒子径の平均値を求めたものである。

【0017】

本発明では、平均二次粒子径500 nm以下に粉碎した湿式法シリカも好ましく使用できる。本発明に用いられる湿式法シリカ粒子としては、平均一次粒子径50 nm以下、好ましくは3~40 nmであり、かつ平均凝集粒子径が5~50 μmである湿式法シリカ粒子が好ましく、これをカチオン性化合物の存在下で平均二次粒子径500 nm以下、好ましくは20~200 nm程度まで微粉碎した湿式法シリカ微粒子を使用することが好ましい。

【0018】

通常の方法で製造された湿式法シリカは、1 μm以上の平均凝集粒子径を有するため、これを微粉碎して使用する。粉碎方法としては、水性媒体中に分散したシリカを機械的に粉碎する湿式分散法が好ましく使用できる。この際、分散液の初期粘度上昇が抑制され、高濃度分散が可能となり、粉碎・分散効率が上昇してより微粒子に粉碎することができることから、吸油量が210 ml/100 g以下、平均凝集粒子径5 μm以上の沈降法シリカを使用することが好ましい。高濃度分散液を使用することによって、記録用紙の生産性も向上する。吸油量は、JIS K-5101の記載に基づき測定される。

【0019】

本発明における平均二次粒子径が500 nm以下の湿式法シリカ微粒子を得る具体的な方法としては、まず水中でシリカ粒子とカチオン性化合物を混合 (添加はどちらが先であっても、また同時でもよい) してもよく、又それぞれの分散液あるいは水溶液を混合してもよく、のこぎり歯状ブレード型分散機、プロペラ羽根型分散機、またはロータースター型分散機等の分散装置の少なくとも1つを用いて予備分散液を得る。必要であれば更に適度の低沸点溶剤等を添加してもよい。シリカ予備分散液の固形分濃度は高い方が好ましいが、あまり高濃度になると分散不可能となるため、好ましい範囲としては15~40 質量%、より好ましくは20~35 質量%である。次に、より強い機械的手段を与えることによって平均二次粒子径が500 nm以下の湿式法シリカ微粒子分散液が得られる。機械的手段としては公知の方法が採用でき、例えば、ボールミル、ビーズミル、サンドグライNDER等のメディアミル、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー等の圧力式分散

機、超音波分散機及び薄膜旋回型分散機等を使用することができる。

【0020】

上記気相法シリカ及び湿式法シリカの分散に使用するカチオン性化合物としては、カチオン性ポリマーまたは水溶性金属化合物を使用できる。カチオン性ポリマーとしては、ポリエチレンイミン、ポリジアリルアミン、ポリアリルアミン、アルキルアミン重合物、特開昭59-20696号、同昭59-33176号、同昭59-33177号、同昭59-155088号、同昭60-11389号、同昭60-49990号、同昭60-83882号、同昭60-109894号、同昭62-198493号、同昭63-49478号、同昭63-115780号、同昭63-280681号、同平1-40371号、同平6-234268号、同平7-125411号、同平10-193776号公報等に記載された1～3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有するポリマーが好ましく用いられる。特に、カチオン性ポリマーとしてジアリルアミン誘導体が好ましく用いられる。分散性および分散液粘度の面で、これらのカチオンポリマーの分子量は2,000～10万程度が好ましく、特に2,000～3万程度が好ましい。

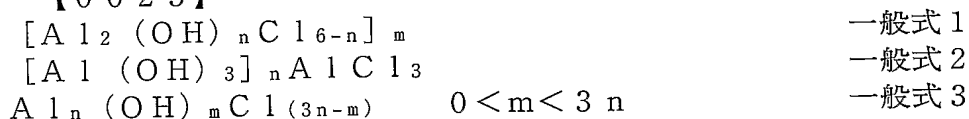
【0021】

水溶性金属化合物としては、例えば水溶性の多価金属塩が挙げられ、中でもアルミニウムもしくは周期律表4A族金属（例えばジルコニウム、チタン）からなる化合物が好ましい。特に好ましくは水溶性アルミニウム化合物である。水溶性アルミニウム化合物としては、例えば無機塩としては塩化アルミニウムまたはその水和物、硫酸アルミニウムまたはその水和物、アンモニウムミョウバン等が知られている。更に、無機系の含アルミニウムカチオンポリマーである塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物が知られており、好ましく用いられる。

【0022】

前記塩基性ポリ水酸化アルミニウム化合物とは、主成分が下記の一般式1、2、または3で示され、例えば $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$ 、 $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$ 、 $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ 、 $[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$ 、等のような塩基性で高分子の多核縮合イオンを安定に含んでいる水溶性のポリ水酸化アルミニウムである。

【0023】



【0024】

これらのものは多木化学（株）よりポリ塩化アルミニウム（PAC）の名で水処理剤として、浅田化学（株）よりポリ水酸化アルミニウム（Pah）の名で、また、（株）理研グリーンよりピュラケムWTの名で、また他のメーカーからも同様の目的を持って市販されており、各種グレードの物が容易に入手できる。

【0025】

本発明に用いられる周期表4A族元素を含む水溶性化合物としては、チタンまたはジルコニウムを含む水溶性化合物がより好ましい。チタンを含む水溶性化合物としては、塩化チタン、硫酸チタンが挙げられる。ジルコニウムを含む水溶性化合物としては、酢酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩基性炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、乳酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム・アンモニウム、炭酸ジルコニウム・カリウム、硫酸ジルコニウム、フッ化ジルコニウム化合物等が挙げられる。本発明において、水溶性とは常温常圧下で水に1質量%以上溶解することを目安とする。

【0026】

本発明に使用するアルミナとしては、酸化アルミニウムのγ型結晶であるγ-アルミナが好ましく、中でもδグループ結晶が好ましい。γ-アルミナは一次粒子を10nm程度まで小さくすることが可能であるが、通常は数千から数万nmの二次粒子結晶を超音波や高圧ホモジナイザー、対向衝突型ジェット粉碎機等で平均二次粒子径を500nm以下、

好ましくは20～300 nm程度まで粉碎したものが使用できる。

【0027】

本発明のアルミナ水和物は $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n=1\sim3$) の構成式で表される。 n が1の場合がペーマイト構造のアルミナ水和物を表し、 n が1より大きく3未満の場合が擬ペーマイト構造のアルミナ水和物を表す。アルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドの加水分解、アルミニウム塩のアルカリによる中和、アルミン酸塩の加水分解等の公知の製造方法により得られる。本発明に使用されるアルミナ水和物の平均二次粒子径は500 nm以下、好ましくは20～300 nmである。

【0028】

本発明に用いられる上記のアルミナ、及びアルミナ水和物は、酢酸、乳酸、ぎ酸、硝酸等の公知の分散剤によって分散された分散液の形態から使用される。

【0029】

本発明では無機微粒子のバインダーとしてケト基を有する樹脂を使用する。ケト基を有する樹脂バインダーはケト基を有するモノマーと他のモノマーを共重合する方法等によって合成することができる。ケト基を有するモノマーの具体例としては、アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート、4-ビニルアセトアセトアニリド、アセトアセチルアリルアミド等が挙げられる。また、ポリマー反応でケト基を導入してもよく、例えばヒドロキシ基とジケテンとの反応等によってアセトアセチル基を導入することができる。ケト基を有する樹脂バインダーの具体例としては、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性セルロース誘導体、アセトアセチル変性澱粉、ジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコール、特開平10-157283号公報に記載の樹脂バインダー等が挙げられる。本発明では、特にケト基を有する変性ポリビニルアルコールが好ましい。ケト基を有する変性ポリビニルアルコールとしては、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0030】

アセトアセチル変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールとジケテンの反応等の公知の方法によって製造することができる。アセトアセチル化度は0.1～20モル%が好ましく、更に1～15モル%が好ましい。ケン化度は80モル%以上が好ましく、更に85モル%以上が好ましい。重合度としては、500～5000のものが好ましく、特に2000～4500のものが更に好ましい。

【0031】

ジアセトンアクリルアミド変性ポリビニルアルコールは、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体をケン化する等公知の方法によって製造することができる。ジアセトンアクリルアミド単位の含有量としては、0.1～15モル%の範囲が好ましく、更に0.5～10モル%の範囲が好ましい。ケン化度としては85モル%以上、重合度としては500～5000のものが好ましい。

【0032】

本発明ではケト基を有する樹脂バインダーに加えて、更に他の公知の樹脂バインダーを併用してもよい。例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体、澱粉や各種変性澱粉、ゼラチンや各種変性ゼラチン、キトサン、カラギーナン、カゼイン、大豆蛋白、ポリビニルアルコールや各種変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド等を必要に応じて併用することができる。更に、バインダー樹脂として各種ラテックスを併用してもよい。

【0033】

この際光沢性の点で、ケト基を有する樹脂バインダーと相溶性の高い樹脂バインダーを併用することが好ましい。ケト基を有する変性ポリビニルアルコールを使用する場合、完全または部分ケン化ポリビニルアルコール、またはカチオン変性ポリビニルアルコールが好ましく併用できる。特に、ケン化度が80%以上で、平均重合度200～5000のものが好ましく使用できる。

【0034】

カチオン変性ポリビニルアルコールとしては、例えば特開昭61-10483号に記載されているような、第1～3級アミノ基や第4級アンモニウム基をポリビニルアルコールの主鎖あるいは側鎖中に有するポリビニルアルコールである。

【0035】

併用する樹脂バインダーの使用量は、ケト基を有する樹脂バインダーと後述する一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物による作用が得られる範囲であれば特に限定されるものではない。

【0036】

樹脂バインダーの総含有量は、少ないほどインク受容層中の空隙容積が大きくなりインク吸収性が高くなる面で好ましいが、少なすぎるとインク受容層が脆弱となりひび割れ等の表面欠陥が多くなったり、光沢が低下するため、無機微粒子に対して5～40質量%の範囲が好ましく、特に10～30質量%が好ましい。

【0037】

次に本発明の一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物について説明する。本発明の一級アミノ基とは、脂肪族基、芳香族基、ヘテロ環基の炭素原子に結合した一級アミノ基、及び窒素原子に結合した一級アミノ基（すなわちヒドラジンの末端アミノ基）である。混合後の増粘効果の点で、ヒドラジン型のアミノ基が好ましく、特にヒドラジド、セミカルバジド、又はカルボヒドラジド構造であるものが好ましい。炭素原子に結合した一級アミノ基を2個以上有する化合物の具体例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、メタキシレンジアミン、ノルボルナンジアミン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等が挙げられ、ヒドラジン型のアミノ基を2個以上有する化合物の具体例としては、ヒドラジン及びその塩、カルボヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド等のポリカルボン酸ヒドラジド類、4,4'-エチレンジセミカルバジド、4,4'-ヘキサメチレンジセミカルバジド等のポリイソシアネートとヒドラジンの反応物、ポリアクリル酸ヒドラジド等のポリマー型ヒドラジド等が挙げられる。特に、水溶性及び反応性の点で、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドが好ましい。

【0038】

本発明の一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物の含有量について特に制限はないが、生産性及び得られるインク受容層の特性の面で、ケト基を有する樹脂バインダーに対して、0.1～50質量%、更に1～20質量%の範囲が好ましい。

【0039】

本発明において一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物を支持体上に塗布する時期について説明する。ケト基を有する樹脂バインダーを含有する塗布液Aが一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物を含有する塗布液Bを支持体上に塗布する前に塗布される場合には、上記塗布液Aが塗布された後、減率乾燥域に入るまでに塗布されることが好ましい。塗布には、前計量方式でかつ支持体や塗布液Aに接触しない塗布方式を用いることが好ましい。後計量方式では、上記塗布液Bの塗布量にフレが生じたり、上記塗布液Aが溶出してしまったりする可能性があるためである。

【0040】

上記塗布液Bが上記塗布液Aを支持体上に塗布する前に塗布される場合には、支持体製造工程から上記塗布液Aが塗布されるまでの間であるならばいかなる時期でもよい。例えば、紙のような吸収性支持体を用いる場合には紙支持体の抄紙段階で添加していてもよい。非吸収性支持体を用いる場合には、塗液の塗布性を向上させる目的で予め塗布しておく塗布補助層（いわゆるプライマー層もしくは下引き層）にあわせて添加して塗布していてもよく、また上記塗布液Aが塗布される直前に塗布されていてもよい。いずれの場合でも上記塗布液Aが塗布される時に上記塗布液Bは乾燥していても、未乾燥の状態でもよい。この場合の上記塗布液Bの塗布には、公知の塗布方法を用いることができる。

【0041】

本発明におけるほう素化合物は、ケト基を有する樹脂バインダーを含有する塗布液Aが一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物を含有する塗布液Bを支持体上に塗布する前に塗布される場合には、塗布液A中に含有させる必要がある。塗布液A中に該ほう素化合物を含有させることにより塗布液Aが支持体上に塗布されてから塗布液Bが塗布されるまでの間に塗布紙を冷却することにより塗布液Aは塗布液Bを塗布するのに適した粘度まで上昇する。その際の冷却温度は25℃以下が好ましく、15℃以下がより好ましい。

【0042】

上記塗布液Bが上記塗布液Aを支持体上に塗布する前に塗布される場合には、ほう素化合物を含有していてもしていなくてもよく、含有する場合には塗布液A及び塗布液Bのいずれに含有していてもよい。また、塗布液A及び塗布液Bの両方に含有していてもよい。

【0043】

本発明におけるほう素化合物としては、ほう酸、ほう酸塩、ほう砂から選ばれる少なくとも1つ以上の化合物であることが好ましい。ケト基を有する樹脂バインダーに対して0.5～40質量%である。

【0044】

本発明におけるほう素化合物の好ましい添加量は、ケト基を有する樹脂バインダーに対して0.01～40質量%である。ポリビニルアルコールをバインダーとし、ほう素化合物を架橋剤として塗層を形成する場合よりも、より少ないほう素化合物添加量で塗層を形成させることができる。これは、ポリビニルアルコールをバインダーとし、ほう素化合物を架橋剤として塗層を形成する場合には、ほう素化合物は塗液の増粘に寄与することのほかに塗布乾燥時のひび割れ防止の役割をも担っていたためである。本発明では、ひび割れ防止の役割は一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物がになっているため、ほう素化合物の役割は塗液の増粘のみであり添加量が少なくすむ。ほう素化合物の添加量減により、折り割れ、塗層の耐水性などの記録材料の品質を向上させることができる。

【0045】

本発明では他の公知の硬膜剤を併用してもよい。樹脂バインダーとして変性ポリビニルアルコールを使用した場合には、ポリビニルアルコールの架橋剤（硬膜剤）として、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）、2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、米国特許第3,288,775号記載の如き反応性のハロゲンを有する化合物、ジビニルスルホン、米国特許第3,635,718号記載の如き反応性のオレフィンを持つ化合物、米国特許第2,732,316号記載の如きN-メチロール化合物、米国特許第3,103,437号記載の如きイソシアナート類、米国特許第3,017,280号、同2,983,611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許第3,100,704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許第3,091,537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアルデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、硫酸ジルコニウムの如き無機架橋剤等を併用できる。

【0046】

本発明のインク受容層の乾燥塗布量としては、インク吸収性、インク受容層の強度、及び生産性の面で、無機微粒子の固形分として8～40 g/m²の範囲、特に10～30 g/m²の範囲が好ましい。

【0047】

本発明では、インク染料の耐水性改良目的等でインク受容層に更にカチオン性化合物を含有することが好ましい。カチオン性化合物の例としては、シリカの分散の説明で挙げたカチオン性ポリマー、及び水溶性金属化合物が挙げられる。また、水溶性金属化合物の例としてカルシウム、バリウム、マンガン、銅、コバルト、ニッケル、鉄、亜鉛、クロム、マグネシウム、タングステン、モリブデンから選ばれる金属の水溶性塩が挙げられる。具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、

酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガンニ水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅 (II) ニ水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、p-フェノールスルホン酸亜鉛、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストりん酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドりん酸n水和物等が挙げられる。中でも分子量5,000~10万程度のカチオン性ポリマー及びアルミニウムもしくは周期律表4A族金属(例えばジルコニウム、チタン)からなる化合物が好ましく、特にアルミニウム化合物を含有することが好ましい。カチオン性化合物は一種類を使用しても、複数の化合物を併用してもよい。

【0048】

本発明において、インクジェット用記録材料には、少なくとも1つの上記インク受容層に加え、更に他の構成のインク吸収層、あるいは保護層等の他の機能を有する層を設けてもよい。

【0049】

本発明において各層のインク受容層には更に、界面活性剤、着色染料、着色顔料、インク色剤の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0050】

本発明に用いられる支持体としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ジアセテート樹脂、トリアセテート樹脂、セロファン、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のフィルム、ポリオレフィン樹脂被覆紙等の耐水性支持体、上質紙、アート紙、コート紙、キャスト塗被紙等の吸水性支持体等が用いられる。好ましくは非吸水性支持体が用いられる。非吸水性支持体の中でも特にポリオレフィン樹脂被覆紙が好ましい。これらの支持体の厚みは、約50~250 μ m程度のものが好ましく使用される。

【0051】

特に非吸水性支持体であるフィルムや樹脂被覆紙を使用する場合には、インク受容層を設ける面上に天然高分子化合物や合成樹脂を主体とするプライマー層を設けるのが好ましい。支持体上に設けられるプライマー層はゼラチン、カゼイン等の天然高分子化合物や合成樹脂を主体とする。係る合成樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニリデン、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。プライマー層は、支持体上に0.01~5 μ mの膜厚(乾燥膜厚)で設けられる。好ましくは0.01~2 μ mの範囲である。

【0052】

本発明における支持体には筆記性、帯電防止性、搬送性、耐カール性などのために、各種のバックコート層を塗設することができる。バックコート層には無機帯電防止剤、有機帯電防止剤、親水性バインダー、ラテックス、顔料、硬化剤、界面活性剤などを適宜組み合わせる含有せしめることができる。

【0053】

フィルム支持体や樹脂被覆紙にインク受容層の塗布液を塗布する場合には、塗布に先立ってコロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、プラズマ処理等が行われることが好ましい。

【0054】

本発明において、インク受容層を構成している各層の塗布方法は、公知の塗布方法を用いることができる。例えば、スライドビード方式、カーテン方式、エクストルージョン方

式、エアナイフ方式、ロールコーティング方式、ロッドバーコーティング方式等がある。

【0055】

本発明において一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物を含有する塗布液を支持体上に塗布した後にケト基を有する樹脂バインダーを含有する塗布液を塗布する場合には、該一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物を含有する塗布液を塗布する時期は記録材料製造工程中、該ケト基を有する樹脂バインダーを含有する塗布液を塗布するまでのいかなる時期でもよいが、上記2種の塗布層が接触する必要がある。また、該ケト基を有する樹脂バインダーを含有する塗布液を塗布する際、該一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物を含有する塗布液は乾燥されていてもよいし、未乾燥でもよい。

【0056】

本発明においてケト基を有する樹脂バインダーとほう素化合物とを含有する塗布液Aを支持体上に塗布した後に一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物を含有する塗布液Bを塗布する場合、該塗布液Bを塗布する時期は、該塗布液Aが支持体上に塗布されてから減率乾燥域に入るまでに塗布されることが好ましい。該塗布液Aが支持体上に塗布されてから塗液を冷却し増粘させる工程以降でなおかつ減率乾燥域に入るまでの間がより好ましい。該塗布液Aが減率乾燥域に入るまでに、ケト基を有する樹脂バインダーとアミノ基を分子内に2個以上含有する化合物とが架橋反応を起こすことにより、バインダーの見た目の分子量が大きくなるため塗層のひび割れを抑制しやすくなり、結果としてほう酸を少なくすることができる。また、該塗布液Aが冷却されて増粘することにより、塗布液Bを塗布する際にハジキ等の塗布欠陥が生じにくくなる。

【0057】

一般に、塗布液の乾燥工程は恒率乾燥域、減率乾燥域、乾燥終了点、調湿過程という順序で構成されている。恒率乾燥域では、塗層中の自由水（もしくは溶剤）をその蒸発潜熱で蒸発させていく工程であり、塗布紙の表面温度はほぼ一定である。インク受容層の空隙構造などはこの工程でほぼ形成される。減率乾燥域では、塗層中の無機顔料や親水性バインダーなどと相互作用を持っている水や溶剤が蒸発する工程で、蒸発潜熱以外にそれら相互作用を解きほぐすためのエネルギーが必要となる。この領域では塗布紙の表面温度は徐々に上昇し始める。塗布紙の表面温度とドライヤー内の温度とが一致するところが乾燥終了点である。実際には、この領域以降でも塗層内には水（もしくは溶剤）は幾分残存しているが、これらの水分は極めて大過剰のエネルギーを与えなければ分離することはできない。最後の調湿過程は、塗層中の含有水分量を調整するための工程であり、あってもなくてもよい。塗布紙は乾燥終了点を通り過ぎてもすぐにドライヤーを出る訳ではなく、しばらくドライヤー内を通り過ぎる場合が多い。未乾燥部をなくすように安全を見ているためである。その場合、塗布紙はインクジェット記録材料として通常使用する温湿度条件よりも過乾燥になっている。その温湿度の違いを少しでも早く緩和するために調湿過程を設けることが好ましい。

【0058】

本発明では、ケト基を有する樹脂バインダーを含有する塗布液と一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物を含有する塗布液とを支持体に塗布後、ゲル化させてから乾燥することが好ましい。上記ゲル化はケト基を有する樹脂バインダーと一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物とが架橋反応を起こすことによって生じる。上記ゲル化工程によって、より光沢が高くインク吸収性が良好なインクジェット用記録材料を得ることができる。また、上記架橋反応により高温で乾燥してもひび割れを生じないことから、ポリビニルアルコールとほう酸を使用し、低温でゲル化させた後比較的穏やかな条件で乾燥する製造方法と比較して高い生産性が得られる。なお、本発明というゲル化とは、粘度が上昇し乾燥工程で吹き付ける風で塗布液が流動しない状態を指す。

【0059】

本発明におけるゲル化工程は、温度を上げることにより短縮することができるため、支持体にケト基を有する樹脂バインダーを含有する塗布液と一級アミノ基を分子内に2個以上含有する化合物を含有する塗布液とを塗布後、速やかに加熱することが好ましい。支持

体に塗布後加熱する方法としては、高温空气中を通過させる方法、ヒートロールに密着させる方法、赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置等を用いる方法等が使用できる。加熱温度としては、ケト基を有する樹脂バインダーとアミノ基を有する化合物の使用量等の塗布液組成によるが、塗布液が水系である場合には、30～100℃が好ましく、特に40～95℃の範囲が好ましい。一般にケト基とアミノ基の反応は比較的速やかに進行し、特にケト基とヒドラジンやヒドラジド基との反応は速やかに進行するため、また生産性の面から、加熱時間としては1秒～10分が好ましく、更に5秒～7分が好ましい。

【0060】

以下、実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明の内容は実施例に限られるものではない。なお、部及び%は質量部、質量%を示す。

【実施例1】

【0061】

＜ポリオレフィン樹脂被覆紙支持体の作製＞

広葉樹晒クラフトパルプ(LBKP)と針葉樹晒サルファイトパルプ(NBSP)の1:1混合物をカナディアンスタンダードフリーネスで300mlになるまで叩解し、パルプスラリーを調製した。これにサイズ剤としてアルキルケテンダイマーを対パルプ0.5%、強度剤としてポリアクリルアミドを対パルプ1.0%、カチオン化澱粉を対パルプ2.0%、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂を対パルプ0.5%添加し、水で希釈して1%スラリーとした。このスラリーを長網抄紙機で坪量170g/m²になるように抄造し、乾燥調湿してポリオレフィン樹脂被覆紙の原紙とした。抄造した原紙に、密度0.918g/cm³の低密度ポリエチレン100部の樹脂に対して、10部のアナターゼ型チタンを均一に分散したポリエチレン樹脂組成物を320℃で熔融し、200m/分で厚さ35μmになるように押出コーティングし、微粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆し、表面とした。もう一方の面には密度0.962g/cm³の高密度ポリエチレン樹脂70部と密度0.918g/cm³の低密度ポリエチレン樹脂30部のブレンド樹脂組成物を同様に320℃で熔融し、厚さ30μmになるように押出コーティングし、粗面加工されたクーリングロールを用いて押出被覆し、裏面とした。

【0062】

上記ポリオレフィン樹脂被覆紙表面に高周波コロナ放電処理を施した後、下記組成のプライマー層101をゼラチンが50mg/m²(約0.05μm)となるように塗布乾燥して支持体を作製した。

＜プライマー層101＞

石灰処理ゼラチン	100部
スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩	2部
クロム明ばん	10部
アジピン酸ジヒドラジド	912部

【0063】

＜記録シート101＞

水にジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー(分子量9,000)4部と気相法シリカ(平均一次粒子径7nm、比表面積300m²/g)100部を添加し予備分散液1を作製した後、高圧ホモジナイザーで処理して、固形分濃度20%のシリカ分散液1を製造した。このシリカ分散液1と水に溶解した他の薬品を40℃で混合して下記組成のインク受容層塗布液101Aを調整した。シリカ微粒子の塗布量が20g/m²になるように上記支持体上にスライドビード塗布方式により塗布し、先ず80℃で15秒間加熱して塗布液をゲル化させ、次いで50℃、70℃の空気を順次吹き付けて乾燥した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は80nmであった。

＜インク受容層塗布液101A＞

シリカ分散液1	(シリカ固形分として) 100部
アセトアセチル変性ポリビニルアルコール	23部
(アセトアセチル化度3%、ケン化度98%、平均重合度2350)	

塩基性ポリ水酸化アルミニウム
ノニオン性界面活性剤
(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)

3 部
0. 4 部

【0064】

<記録シート102>

上記記録シート101においてプライマー層101を下記組成のプライマー層102に変更した以外は記録シート101と同様にして記録シート102を作製した。なお、電子顕微鏡観察よりシリカ微粒子の平均二次粒子径は80nmであった。

<プライマー層102>

石灰処理ゼラチン
スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩
クロム明ばん
アジピン酸ジヒドラジド

100部
2部
10部
183部

【0065】

<記録シート103>

上記記録シート101においてプライマー層101を下記組成のプライマー層103に変更した以外は記録シート101と同様にして記録シート103を作製した。なお、電子顕微鏡観察よりシリカ微粒子の平均二次粒子径は80nmであった。

<プライマー層103>

石灰処理ゼラチン
スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩
クロム明ばん
コハク酸ジヒドラジド

100部
2部
10部
912部

【0066】

<記録シート104>

上記記録シート101においてインク受容層塗布液101Aを下記組成のインク受容層塗布液104Aに変更し、塗布後80℃で15秒間加熱する替わりに0℃で15秒間冷却した以外は記録シート101と同様にして記録シート104を作製した。なお、電子顕微鏡観察よりシリカ微粒子の平均二次粒子径は80nmであった。

<インク受容層塗布液104A>

シリカ分散液1 (シリカ固形分として) 100部
アセトアセチル変性ポリビニルアルコール 23部
(アセトアセチル化度3%、ケン化度98%、平均重合度2350)
ほう酸 2部
塩基性ポリ水酸化アルミニウム 3部
ノニオン性界面活性剤 0.4部
(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)

【0067】

<記録シート105>

上記記録シート101の支持体においてプライマー層101を下記組成のプライマー層105に変更した以外は記録シート101と同様にして支持体を作製した。該支持体上に下記組成のインク受容層塗布液105Bをアジピン酸ジヒドラジドの塗布量が0.46g/m²になるようにエアナイフ方式のファウンテンバーにて塗布後、インク受容層塗布液105Bが乾燥しない間に上記インク受容層塗布液101Aをスライドカーテンバーにて塗布した以外は記録シート101と同様にして記録シート105を作製した。なお、電子顕微鏡観察よりシリカ微粒子の平均二次粒子径は80nmであった。

<プライマー層105>

石灰処理ゼラチン
スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩
クロム明ばん

100部
2部
10部

<インク受容層塗布液 105B>

アジピン酸ジヒドラジド

100部

ベタイン性界面活性剤

0.1部

【0068】

<記録シート 106>

上記記録シート 105 においてインク受容層塗布液 105B を下記組成にインク受容層塗布液 106B に変更し、更にインク受容層塗布液 101A の塗布後 80℃ で 15 秒間加熱する代わりに 0℃ で 15 秒間冷却した以外は記録シート 105 と同様にして記録シート 106 を作製した。なお、電子顕微鏡観察よりシリカ微粒子の平均二次粒子径は 80 nm であった。

<インク受容層塗布液 106B>

アジピン酸ジヒドラジド

100部

ほう酸

87部

ベタイン性界面活性剤

0.1部

【0069】

<記録シート 107>

上記記録シート 105 においてインク受容層塗布液 101A を下記組成のインク受容層塗布液 107A に変更し、インク受容層塗布液 107A の塗布後 80℃ で 15 秒間加熱する代わりに 0℃ で 15 秒間冷却した以外は記録シート 105 と同様にして記録シート 107 を作製した。なお、電子顕微鏡観察よりシリカ微粒子の平均二次粒子径は 80 nm であった。

<インク受容層塗布液 107A>

シリカ分散液 1

(シリカ固形分として) 100部

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール

23部

(アセトアセチル化度 3%、ケン化度 98%、平均重合度 2350)

ほう酸

2部

塩基性ポリ水酸化アルミニウム

3部

ノニオン性界面活性剤

0.4部

(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)

【0070】

<記録シート 108>

上記記録シート 105 と同様にして支持体を作製し、下記組成のインク受容層塗布液 108A をシリカ微粒子の塗布量が 20 g/m^2 になるように、スライドビード方式により塗布し、まず 0℃ にて 15 秒間冷却し塗液を増粘させたのちに、下記組成のインク受容層塗布液 108B をアジピン酸ジヒドラジドの塗布量が 0.46 g/m^2 になるようにダイレクトファウンテン方式により塗布し、次いで 80℃ で 15 秒間加熱し、その後 50℃、70℃ の空気を順次吹き付けて乾燥した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 80 nm であった。

<インク受容層塗布液 108A>

シリカ分散液 1

(シリカ固形分として) 100部

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール

23部

(アセトアセチル化度 3%、ケン化度 98%、平均重合度 2350)

ほう酸

2部

塩基性ポリ水酸化アルミニウム

3部

<インク受容層塗布液 108B>

アジピン酸ジヒドラジド

100部

ノニオン性界面活性剤

0.1部

(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)

【0071】

<記録シート 109>

上記記録シート108においてアジピン酸ジヒドラジドの塗布量を 0.1 g/m^2 に変更した以外は記録シート108と同様にして記録シート109を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 80 nm であった。

【0072】

<記録シート110>

上記記録シート101においてインク受容層塗布液101Aを下記組成のインク受容層塗布液110Aに変更した以外は記録シート101と同様にして記録シート110を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 80 nm であった。

<インク受容層塗布液110A>

シリカ分散液1 (シリカ固形分として) 100部

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール 23部

(アセトアセチル化度3%、ケン化度98%、平均重合度1200)

塩基性ポリ水酸化アルミニウム 3部

ノニオン性界面活性剤 0.4部

(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)

【0073】

<記録シート111>

上記記録シート101においてプライマー層101をプライマー層105に変更した以外は記録シート101と同様にして記録シート111を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 80 nm であった。

【0074】

<記録シート112>

上記記録シート101においてプライマー層101を上記組成のプライマー層105に変更し、更にインク受容層塗布液101Aを下記組成のインク受容層塗布液112Aに変更した以外は記録シート101と同様にして記録シート112を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 80 nm であった。

<インク受容層塗布液112A>

シリカ分散液1 (シリカ固形分として) 100部

ポリビニルアルコール 23部

(ケン化度88%、平均重合度3500)

ほう酸 5部

塩基性ポリ水酸化アルミニウム 3部

【0075】

<記録シート113>

上記記録シート108においてインク受容層塗布液108Aをインク受容層塗布液113Aに変更し、更にインク受容層塗布液108Bを塗布する時期を冷却工程直後からインク受容層塗布液113Aの固形分濃度が35%になるまで乾燥させた時に変更した以外は記録シート108と同様にして記録シート113を作製した。なお、インク受容層塗布液113Aの塗布層はドライヤー内で固形分濃度35%の状態では恒率乾燥を示した。電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 80 nm であった。

<インク受容層塗布液113A>

シリカ分散液1 (シリカ固形分として) 100部

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール 23部

(アセトアセチル化度3%、ケン化度98%、平均重合度2350)

塩基性ポリ水酸化アルミニウム 3部

【0076】

<記録シート114>

上記記録シート108においてインク受容層塗布液108Aを上記組成のインク受容層塗布液112Aに変更した以外は記録シート108と同様にして記録シート114を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 80 nm であった。

【0077】

<記録シート115>

上記記録シート101においてプライマー層101を上記組成のプライマー層105に変更し、更にインク受容層塗布液101Aを下記組成のインク受容層塗布液115Aに変更した以外は記録シート101と同様にして記録シート115を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は80nmであった。

<インク受容層塗布液115A>

シリカ分散液1	(シリカ固形分として)	100部
アセトアセチル変性ポリビニルアルコール		23部
(アセトアセチル化度3%、ケン化度98%、平均重合度2350)		
塩基性ポリ水酸化アルミニウム		3部
アジピン酸ジヒドラジド		2.3部

【0078】

<記録シート116>

上記記録シート101においてプライマー層101をプライマー層105に変更した以外は記録シート101と同様にして支持体を作製し、上記インク受容層塗布液112Aをシリカ微粒子の塗布量が20g/m²になるように、スライドビード方式により塗布し、まず0℃にて15秒間冷却し塗液を増粘させ、ついで40℃の空気を吹き付けて乾燥させて記録シート116を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は80nmであった。該記録シート116は40℃で乾燥することにより作製したため、生産性は悪いものである。

【0079】

<記録シート117>

上記記録シート101においてプライマー層101を下記組成のプライマー層117に変更した以外は記録シート101と同様にして記録シート117を得た。なお、電子顕微鏡観察よりシリカ微粒子の平均二次粒子径は80nmであった。

<プライマー層117>

石灰処理ゼラチン	100部
スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩	2部
クロム明ばん	10部
プロピオン酸ヒドラジド	912部

【0080】

<記録シート118>

上記記録シート101においてインク受容層塗布液101Aを下記組成のインク受容層塗布液118Aに変更した以外は記録シート101と同様にして記録シート118を作製した。なお、電子顕微鏡観察よりシリカ微粒子の平均二次粒子径は2.4μmであった。

<インク受容層塗布液118A>

予備分散液1	(シリカ固形分として)	100部
アセトアセチル変性ポリビニルアルコール		23部
(アセトアセチル化度3%、ケン化度98%、平均重合度2350)		
塩基性ポリ水酸化アルミニウム		3部
ノニオン性界面活性剤		0.4部
(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)		

【0081】

得られた各々のインクジェット記録シートについて下記の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0082】

<塗布面のひび割れの評価>

塗布・乾燥したインク受容層の塗布面を観察し、以下の基準で評価した。

○：ひび割れが全くなく、均一な塗布面である。

△：目視では判別し難いくらいの小さいひび割れが発生している。

×：目視で明らかに判別できる大きなひび割れが発生している。

【0083】

＜白紙部光沢性＞

記録シートの印字前の白紙部光沢感を斜光で観察し、下記の基準で評価した。

○：カラー写真印画紙並の高い光沢感がある。

△：少し光沢感がある。

×：光沢感がない。

【0084】

＜インク吸収性＞

市販のインクジェットプリンター（エプソン社製、PM-880C）にてレッド、ブルー、グリーン、ブラックのベタ印字を行い、印字直後にPPC用紙を印字部に重ねて軽く圧着し、PPC用紙に転写したインク量の程度を目視で観察し、下記の基準で評価した。

○：転写しない。

△：印字部全体に薄い転写が観察される。

×：印字部全体に濃い転写が観察される。

【0085】

＜インク受容層の耐水性＞

記録シート表面に水滴を落とし、1分間放置後表面を擦り表面状態を観察した。なお、記録シート表面に元々ひび割れが発生しているものに関しては測定を行わなかった。（表1には－で示す）

○：変化なし。

△：インク受容層の一部が削り取られ、光沢が低下した状態となる。

×：インク受容層の大部分が削り取られた状態となる。

【0086】

＜折り割れ性＞

未印字の記録シートを印字面を上にして1インチのロールに巻き付けたときに、表面に割れが生じるかどうかを観察した。なお、記録シート表面に元々ひび割れが発生しているものについては評価不能とした。（表1には－で示す）

○：割れが生じない。

×：割れが生じる。

【0087】

＜生産時間＞

記録シートを100m作製する時に塗布・乾燥に要する時間を記録シート116を基準にして下記基準で比較した。

○：記録シート116に対して80%未満の時間で作製でき効率がよい。

△：記録シート116に対して80%以上もしくは同等の時間を要しあまり効果がない。

×：記録シート116よりもむしろ余計に時間がかかり効率が悪化する。

【0088】

＜塗布欠陥＞

記録シートを100m²作製した時に3mm以上の欠陥及び塗布ムラの発生状況を目視にて観察し、下記基準にて比較した。なお、記録シート表面に元々ひび割れが発生しているものについては評価不能とした。（表1には－で示す）

○：欠陥が1個以下であった。もしくは塗布ムラがないか塗布幅方向に対して5%未満のごくわずかなレベルであった。実用上問題なし。

△：欠陥が2～10個の範囲であった。もしくは塗布ムラが塗布幅方向に対して5%以上20%未満の幅で確認された。実用可能。

×：欠陥が11個以上であった。もしくは、塗布ムラが塗布幅方向に対して20%以上の幅で確認された。実用不可。

【0089】

【表 1】

	ひび割れ	白紙部 光沢	インク 吸収性	耐水性	折り割れ	生産時間	塗布欠陥	備考
記録シート101	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート102	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート103	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート104	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート105	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート106	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート107	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート108	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート109	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート110	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート111	×	×	×	—	—	○	—	比較
記録シート112	×	×	○	—	—	○	—	比較
記録シート113	○	○	○	○	○	○	×	比較
記録シート114	×	×	○	—	—	○	—	比較
記録シート115	○	○	○	○	○	○	×	比較
記録シート116	○	○	○	△	×	△	○	比較
記録シート117	×	×	×	—	—	○	—	比較
記録シート118	○	×	○	○	○	○	△	比較

【実施例 2】

【0090】

<記録シート 201>

水にジメチルジアリルアンモニウムクロライドホモポリマー（分子量 9,000）4部と沈降法シリカ（吸油量 200 ml/100 g、平均一次粒子径 16 nm、平均凝集粒子径 9 μ m）100部を添加し、のこぎり歯状ブレード型分散機（ブレード周速 30 m/秒）を使用して予備分散液 2 を作製した。次に得られた予備分散液 2 をビーズミルで処理して、固形分濃度 30% のシリカ分散液 2 を得た。このシリカ分散液 2 と水に溶解した他の薬品を 40℃ で混合して下記組成のインク受容層塗布液 201A を調整した。上記記録シート 101 においてプライマー層 101 を下記組成のプライマー層 201 に変更した以外は記録シート 101 と同様にして作製した支持体上に、下記組成のインク受容層塗布液 201A をシリカ微粒子の塗布量が 22 g/m² になるようにスライドビード方式にて塗布し、記録シート 101 と同様に乾燥して記録シート 201 を得た。なお、電子顕微鏡観察よりシリカ微粒子の平均二次粒子径は 100 nm であった。

<プライマー層 201>

石灰処理ゼラチン	100部
スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩	2部
クロム明ばん	10部
アジピン酸ジヒドラジド	700部

<インク受容層塗布液 201A>

シリカ分散液 2	(シリカ固形分として) 100部
アセトアセチル変性ポリビニルアルコール	16部
(アセトアセチル化度 3%、ケン化度 98%、平均重合度 2350)	
塩基性ポリ水酸化アルミニウム	3部
ノニオン性界面活性剤	0.4部
(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)	

【0091】

<記録シート 202>

上記記録シート 201 においてプライマー層 201 を下記組成のプライマー層 202 に変更した以外は記録シート 201 と同様にして支持体を作製した。該支持体上に下記組成のインク受容層塗布液 202B をアジピン酸ジヒドラジドの塗布量が 0.35 g/m²

になるようにエアナイフ方式のファウンテンバーにて塗布後、インク受容層塗布液 202 B が乾燥しない間に上記インク受容層塗布液 201 A をスライドカーテンバーにて塗布した以外は記録シート 201 と同様にして記録シート 202 を作製した。なお、電子顕微鏡観察よりシリカ微粒子の平均二次粒子径は 100 nm であった。

<プライマー層 202>

石灰処理ゼラチン	100部
スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩	2部
クロム明ばん	10部

<インク受容層塗布液 202 B>

アジピン酸ジヒドラジド	100部
ベタイン性界面活性剤	0.1部

【0092】

<記録シート 203>

上記記録シート 202 と同様にして支持体を作製し、該支持体上に下記組成のインク受容層塗布液 203 A をシリカ微粒子の塗布量が 22 g/m^2 になるように、スライドベッド方式により塗布し、まず 0℃ にて 15 秒間冷却し塗液を増粘させたのちに、下記組成のインク受容層塗布液 203 B をアジピン酸ジヒドラジドの塗布量が 0.35 g/m^2 になるようにダイレクトファウンテン方式により塗布し、次いで 80℃ で 15 秒間加熱し、その後 50℃、70℃ の空気を順次吹き付けて乾燥した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 100 nm であった。

<インク受容層塗布液 203 A>

シリカ分散液 2	(シリカ固形分として) 100部
アセトアセチル変性ポリビニルアルコール	16部
(アセトアセチル化度 3%、ケン化度 98%、平均重合度 2350)	

ほう酸	0.6部
塩基性ポリ水酸化アルミニウム	3部

<インク受容層塗布液 203 B>

アジピン酸ジヒドラジド	100部
ノニオン性界面活性剤	0.1部
(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)	

【0093】

<記録シート 204>

上記記録シート 203 においてアジピン酸ジヒドラジドの塗布量を 0.07 g/m^2 に変更した以外は記録シート 203 と同様にして記録シート 204 を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 100 nm であった。

【0094】

<記録シート 205>

上記記録シート 201 においてプライマー層 201 をプライマー層 202 に変更した以外は記録シート 201 と同様にして記録シート 205 を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 100 nm であった。

【0095】

<記録シート 206>

上記記録シート 201 においてプライマー層 201 を上記組成のプライマー層 202 に変更し、更にインク受容層塗布液 201 A を下記組成のインク受容層塗布液 206 A に変更した以外は記録シート 201 と同様にして記録シート 206 を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は 100 nm であった。

<インク受容層塗布液 206 A>

シリカ分散液 2	(シリカ固形分として) 100部
ポリビニルアルコール	16部
(ケン化度 88%、平均重合度 3500)	

ほう酸
塩基性ポリ水酸化アルミニウム

2 部
3 部

【0096】

<記録シート207>

上記記録シート202と同様にして支持体を作製し、該支持体上に下記組成のインク受容層塗布液207Aをシリカ微粒子の塗布量が 22 g/m^2 になるように、スライドベード方式により塗布し、該インク受容層塗布液207Aの固形分濃度が40%になるまで乾燥させた後に上記組成のインク受容層塗布液203Bをアジピン酸ジヒドラジドの塗布量が 0.35 g/m^2 になるようにダイレクトファウンテン方式により塗布し、次いで80℃で15秒間加熱し、その後50℃、70℃の空気を順次吹き付けて乾燥した。なお、インク受容層塗布液207Aの塗布層はドライヤー内で固形分濃度40%の状態では恒率乾燥を示した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は100nmであった。

<インク受容層塗布液207A>

シリカ分散液2 (シリカ固形分として) 100部
アセトアセチル変性ポリビニルアルコール 16部
(アセトアセチル化度3%、ケン化度98%、平均重合度2350)
塩基性ポリ水酸化アルミニウム 3部

【0097】

<記録シート208>

上記記録シート203においてインク受容層塗布液203Aを上記組成のインク受容層塗布液206Aに変更した以外は記録シート203と同様にして記録シート208を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は100nmであった。

【0098】

<記録シート209>

上記記録シート201においてプライマー層201を上記組成のプライマー層202に変更し、更にインク受容層塗布液201Aを下記組成のインク受容層塗布液209Aに変更した以外は記録シート201と同様にして記録シート209を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるシリカ微粒子の平均二次粒子径は100nmであった。

<インク受容層塗布液209A>

シリカ分散液2 (シリカ固形分として) 100部
アセトアセチル変性ポリビニルアルコール 16部
(アセトアセチル化度3%、ケン化度98%、平均重合度2350)
塩基性ポリ水酸化アルミニウム 3部
アジピン酸ジヒドラジド 1.6部

【0099】

得られた各々のインクジェット記録シートについて実施例1と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0100】

【表 2】

	ひび割れ	白紙部 光沢	インク 吸収性	耐水性	折り割れ	生産時間	塗布欠陥	備考
記録シート201	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート202	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート203	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート204	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート205	×	×	×	—	—	○	—	比較
記録シート206	×	×	○	—	—	○	—	比較
記録シート207	○	○	○	○	○	○	×	比較
記録シート208	×	×	○	—	—	○	—	比較
記録シート209	○	○	○	○	○	○	×	比較

【実施例 3】

【0101】

<記録シート 301>

水に硝酸（2部）と擬ペーマイト（平均一次粒子径 14 nm）を添加し、のこぎり歯状ブレード型分散機を使用して、固形分濃度 30% のアルミナ水和物分散液を作製した。このアルミナ水和物分散液と水に溶解した他の薬品を 40℃ で混合して下記組成のインク受容層用塗布液 301A を調整した。上記記録シート 1 においてプライマー層 101 を下記組成のプライマー層 301 に変更した以外は記録シート 101 と同様にして作製した支持体上に、インク受容層用塗布液 301A をアルミナ水和物微粒子の塗布量が 40 g/m^2 になるように、スライドビード塗布方式にて塗布し、記録シート 101 と同様に乾燥して記録シート 301 を作製した。なお、電子顕微鏡観察よりアルミナ水和物微粒子の平均二次粒子径は 85 nm であった。

<プライマー層 301>

石灰処理ゼラチン

100部

スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩

2部

クロム明ばん

10部

アジピン酸ジヒドラジド

960部

<インク受容層塗布液 301A>

アルミナ水和物分散液

(アルミナ水和物固形分として) 100部

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール

12部

(アセトアセチル化度 3%、ケン化度 98%、平均重合度 2350)

塩基性ポリ水酸化アルミニウム

2部

【0102】

<記録シート 302>

上記記録シート 301 においてプライマー層 301 を下記組成のプライマー層 302 に変更した以外は記録シート 301 と同様にして支持体を作製した。該支持体上に下記組成のインク受容層塗布液 302B をアジピン酸ジヒドラジドの塗布量が 0.48 g/m^2 になるようにエアナイフ方式のファウンテンバーにて塗布後、インク受容層塗布液 302B が乾燥しない間に上記インク受容層塗布液 301A をスライドカーテンバーにて塗布した以外は記録シート 301 と同様にして記録シート 302 を作製した。なお、電子顕微鏡観察よりアルミナ水和物微粒子の平均二次粒子径は 85 nm であった。

<プライマー層 302>

石灰処理ゼラチン

100部

スルフォコハク酸-2-エチルヘキシルエステル塩

2部

クロム明ばん

10部

<インク受容層塗布液 302B>

アジピン酸ジヒドラジド

100部

ベタイン性界面活性剤

0.1部

【0103】

<記録シート303>

上記記録シート302と同様にして支持体を作製し、該支持体上に下記組成のインク受容層塗布液303Aをアルミナ水和物微粒子の塗布量が 40 g/m^2 になるように、スライドビード方式により塗布し、まず 0°C にて15秒間冷却し塗液を増粘させた後に、下記組成のインク受容層塗布液303Bをアジピン酸ジヒドラジドの塗布量が 0.48 g/m^2 になるようにダイレクトファウンテン方式により塗布し、次いで 80°C にて15秒間加熱し、その後 50°C 、 70°C の空気を順次吹き付けて乾燥した。なお、アルミナ水和物微粒子の平均二次粒子径は 85 nm であった。

<インク受容層塗布液303A>

アルミナ水和物分散液 (アルミナ水和物固形分として) 100部

アセトアセチル変性ポリビニルアルコール 12部

(アセトアセチル化度3%、ケン化度98%、平均重合度2350)

ほう酸 0.04部

塩基性ポリ水酸化アルミニウム 2部

<インク受容層塗布液303B>

アジピン酸ジヒドラジド 100部

ノニオン性界面活性剤 0.1部

(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)

【0104】

<記録シート304>

上記記録シート303においてアジピン酸ジヒドラジドの塗布量を 0.1 g/m^2 に変更した以外は記録シート303と同様にして記録シート304を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるアルミナ水和物微粒子の平均二次粒子径は 85 nm であった。

【0105】

<記録シート305>

上記記録シート301においてプライマー層301をプライマー層302に変更した以外は記録シート301と同様にして記録シート305を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるアルミナ水和物微粒子の平均二次粒子径は 85 nm であった。

【0106】

<記録シート306>

上記記録シート301においてプライマー層301を上記組成のプライマー層302に変更し、更にインク受容層塗布液301Aを下記組成のインク受容層塗布液306Aに変更した以外は記録シート301と同様にして記録シート306を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるアルミナ水和物微粒子の平均二次粒子径は 85 nm であった。

<インク受容層塗布液306A>

アルミナ水和物分散液 (アルミナ水和物固形分として) 100部

ポリビニルアルコール 12部

(ケン化度88%、平均重合度3500)

ほう酸 0.04部

塩基性ポリ水酸化アルミニウム 2部

【0107】

<記録シート307>

上記記録シート302と同様にして支持体を作製し、該支持体上に下記組成のインク受容層塗布液307Aをアルミナ水和物微粒子の塗布量が 40 g/m^2 になるように、スライドビード方式により塗布し、該インク受容層塗布液307Aの固形分濃度が40%になるまで乾燥させた後に上記組成のインク受容層塗布液303Bをアジピン酸ジヒドラジドの塗布量が 0.48 g/m^2 になるようにダイレクトファウンテン方式により塗布し、次いで 80°C で15秒間加熱し、その後 50°C 、 70°C の空気を順次吹き付けて乾燥した。なお、インク受容層塗布液307Aの塗布層はドライヤー内で固形分濃度40%の状態で

は恒率乾燥を示した。なお、電子顕微鏡観察によるアルミナ水和物微粒子の平均二次粒子径は 85 nm であった。

<インク受容層塗布液 307A>

アルミナ水和物分散液 (アルミナ水和物固形分として) 100部
アセトアセチル変性ポリビニルアルコール 12部
(アセトアセチル化度 3%、ケン化度 98%、平均重合度 2350)
塩基性ポリ水酸化アルミニウム 2部

【0108】

<記録シート 308>

上記記録シート 303 においてインク受容層塗布液 303A を上記組成のインク受容層塗布液 306A に変更した以外は記録シート 303 と同様にして記録シート 308 を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるアルミナ水和物微粒子の平均二次粒子径は 85 nm であった。

【0109】

<記録シート 309>

上記記録シート 301 においてプライマー層 301 を上記組成のプライマー層 302 に変更し、更にインク受容層塗布液 301A を下記組成のインク受容層塗布液 309A に変更した以外は記録シート 301 と同様にして記録シート 309 を作製した。なお、電子顕微鏡観察によるアルミナ水和物微粒子の平均二次粒子径は 85 nm であった。

<インク受容層塗布液 309A>

アルミナ水和物分散液 (アルミナ水和物固形分として) 100部
アセトアセチル変性ポリビニルアルコール 12部
(アセトアセチル化度 3%、ケン化度 98%、平均重合度 2350)
塩基性ポリ水酸化アルミニウム 2部
アジピン酸ジヒドラジド 1.2部

【0110】

得られた各々のインクジェット記録シートについて実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 3 に示す。

【0111】

【表 3】

	ひび割れ	白紙部 光沢	インク 吸収性	耐水性	折り割れ	生産時間	塗布欠陥	備考
記録シート301	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート302	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート303	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート304	○	○	○	○	○	○	○	本発明
記録シート305	×	×	×	—	—	○	—	比較
記録シート306	×	×	○	—	—	○	—	比較
記録シート307	○	○	○	○	○	○	×	比較
記録シート308	×	×	○	—	—	○	—	比較
記録シート309	○	○	○	○	○	○	×	比較

【0112】

上記結果より、本発明の構成のインク受容層及び製造方法を使用することにより、ひび割れ無く高光沢で、インク吸収性、耐水性に優れ、折り割れ問題のないインクジェット用記録材料を生産効率の高い比較的高温の乾燥条件で得られることがわかる。上記表 1 において、記録シート 111 はバインダーのみで架橋剤を含有しない場合であるが、全面に大きなひび割れが発生し架橋剤が必要であることがわかる。記録シート 113 はケト基を有する樹脂バインダーを含有する塗布液を塗布後、恒率乾燥域において一級アミノ基を分子内に 2 個以上有する化合物を含有する塗布液を塗布した場合であるが、後の塗布液の塗布時点で、先の塗布層の粘度を十分高くすることができないために記録用紙の塗布ムラが発

生した。記録シート112は硬膜剤としてほう酸を使用した場合であるが、全面にひび割れが発生した。記録シート114は記録シート112に更に本発明の架橋剤を添加したが、バインダーに架橋剤と反応する官能基がないため効果が発現せず、ひび割れが発生してしまった。記録シート116はポリビニルアルコールとほう酸を使用し、低温でゲル化させた後、比較的穏やかな条件で乾燥させた場合であり、ひび割れなく高い光沢のインクジェット用記録材料が得られたが、乾燥のために記録シート101~110(約2分間)の約2.5倍の時間が必要であった。また、インク受容層の耐水性が本発明の記録シートよりも弱く、折り割れが発生した。記録シート115は、二次粒子径500nm以下の無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダー、及び一級アミノ基を分子内に2個以上有する化合物とを塗布時に一層に含有させたものであり、その品質は本発明と遜色のないものが得られたが、塗布時に架橋反応に起因する汚れがバー上に発生し塗布欠陥が多発した。また、バーの両端部分にも汚れが発生し、更に堆積していったため塗布有効幅が塗布時間を長くするにつれて狭くなってしまった。生産性が極めて低いことを示唆している。記録シート117はアミノ基を分子内に1個有する化合物に変更した場合であるが、全面に大きな割れが発生し、インク受容層の耐水性も得られなかった。記録シート118は、顔料を二次粒子径が1.5 μ mの粒子に変更した場合であるが、光沢が大きく低下した。

【0113】

また、表2及び表3からは上記表1で明らかになった結果が、実施例1で使用した気相法シリカとは製造方法の異なる湿式法シリカ微粒子や材質の異なるアルミナ水和物微粒子を使用しても再現できることがわかる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フォトライクな高い光沢を有し、インク吸収性及び塗層の耐水性、耐折り割れ性に優れ、塗布欠陥がなく生産性の高いインクジェット用記録材料の製造方法を提供する。

【解決手段】 支持体上に平均二次粒子径 500 nm 以下の無機微粒子とケト基を有する樹脂バインダー、及び一級アミノ基を分子内に 2 個以上有する化合物を含有するインク受容層を設けた記録材料において、前記一級アミノ基を分子内に 2 個以上有する化合物を含有する塗布液が支持体上に塗布された後に前記ケト基を有する樹脂バインダーを含有する塗布液が塗布されることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法、もしくは、前記ケト基を有する樹脂バインダー及びほう素化合物を含有する塗布液が支持体上に塗布された後に、前記一級アミノ基を分子内に 2 個以上有する化合物を含有する塗布液が塗布されることを特徴とするインクジェット用記録材料の製造方法。

【選択図】 なし。

特願 2 0 0 4 - 0 2 7 0 5 7

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 8 0]

1. 変更新月日

2 0 0 0 年 1 1 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 4 番 2 号

氏 名

三菱製紙株式会社